

PHOTOSETTING RESIN COMPOSITION

Patent number: JP6250390
Publication date: 1994-09-09
Inventor: OKUO MASAMI; ENOMOTO HIROYUKI; KOMA TOSHIO
Applicant: NIPPON OILS & FATS CO LTD
Classification:
- **international:** G02B5/20; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/028; G03F7/038; H01L21/027; H05K3/28; G02B5/20; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/028; G03F7/038; H01L21/02; H05K3/28; (IPC1-7): G03F7/038; G02B5/20; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/028; H01L21/027; H05K3/28
- **europen:**
Application number: JP19930062904 19930226
Priority number(s): JP19930062904 19930226

[Report a data error here](#)

Abstract of JP6250390

PURPOSE: To provide a photosetting resin compsn. excellent in alkali developability, sensitivity, heat resistance, adhesive property and shelf stability as a resist material. **CONSTITUTION:** This photosetting resin compsn. consists of 100 pts.wt. polymer consisting of 1-95wt.% monomer having an epoxy group, 5-50wt.% monomer having an acid anhydride group and 0-94wt.% other monomer copolymerizable with those monomers, 0.01-20 pts.wt. optical proton-generating agent and 0-200 pts.wt. reactive diluent.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平6-250390

(43)公開日 平成6年(1994)9月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/038	5 0 3			
G 02 B 5/20	1 0 1	8507-2K		
G 03 F 7/004	5 0 3			
	7/027			
		7352-4M	H 01 L 21/30	3 0 1 R
		審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全10頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 **特願平5-62904**

(22)出願日 平成5年(1993)2月26日

(71)出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(72)発明者 奥尾 雅巳

兵庫県尼崎市東難波町3-7-26

(72)発明者 榎本 裕之

兵庫県西宮市笠屋町2-25-506

(72)発明者 胡間 俊男

兵庫県神戸市垂水区神和台3-4-9

(74)代理人 弁理士 栃▲ぎ▼元 邦夫

(54)【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 レジスト材料としてのアルカリ現像性、感度、耐熱性、接着性および保存安定性にすぐれた光硬化性樹脂組成物を提供する。

【構成】 a) エポキシ基を有する単量体1~95重量%、酸無水物基を有する単量体5~50重量%およびこれらの単量体と共重合が可能な他の単量体0~94重量%を用いてなる重合体100重量部に、b) 光プロトン発生剤0.01~20重量部、c) 反応性希釈剤0~200重量部を含ませて、光硬化性樹脂組成物を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) エポキシ基を有する単量体1～95重量%、酸無水物基を有する単量体5～50重量%およびこれらの単量体と共に重合が可能な他の単量体0～94重量%を用いてなる重合体100重量部に、b) 光プロトン発生剤0.01～20重量部、c) 反応性希釈剤0～200重量部を含ませたことを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルカリ現像性、感度、耐熱性、接着性および保存安定性にすぐれた光硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、紫外線などのエネルギー線を照射することにより、各種の溶剤に対する溶解性が変化する感光性樹脂を用いたレジスト材料が、電気、電子、印刷などの工業における微細加工に応用されている。

【0003】 レジスト材料は、照射部分の溶剤に対する溶解性の変化の違いにより、ポジ型とネガ型に大別される。照射部分の溶剤に対する溶解性が増加するものがポジ型で、低下するものがネガ型である。このうち、ネガ型レジストは、照射による硬化で、耐熱性、耐溶剤性、機械的強度などが向上するため、プリント配線板用のソルダーレジストや、液晶ディスプレイのカラーフィルタ用、保護膜用および平坦化膜用レジストなどの永久レジストとして応用されている。

【0004】 ネガ型レジストは、通常、アルカリ現像性のベース樹脂、ラジカル重合性単量体、光ラジカル重合開始剤を基本組成とする樹脂組成物が用いられている。この組成物は、硬化がラジカル機構で進行するため、酸素により硬化が阻害される。このため、その使用には酸素遮断膜や窒素シールが必要である。

【0005】 近年、酸素による重合阻害というネガ型レジストの問題点を回避するために、特開昭59-147001号、特開昭59-180544号などの各公報において、光プロトン発生剤を硬化触媒としたエポキシ樹脂組成物が提案されている。これらの組成物にマスクを通して露光を行うと、露光部分が硬化して不溶性の像を形成する。露光が行われなかつた部分を有機溶剤による現像およびリンスで除去することにより、潜像が形成される。

【0006】 しかるに、この方法は、大規模の作業になると、現像処理に大量の有機溶剤を必要とし、火災の危険があつたり、蒸発、揮散により作業者の健康を害したり、環境の悪化をもたらす問題がある。近年の現像方法としては、有機溶剤系から、アルカリ水溶液系または水系へと移行しつつある。

【0007】 アルカリ水溶液による現像が可能なエポキ

は、ポリビニルフェノールのようなアルカリ可溶性高分子化合物、エポキシ樹脂およびアジド化合物よりなる電子線エッティングレジスト用樹脂組成物が、提案されている。しかし、この種の樹脂組成物は、硬化後の耐熱性や接着性が不十分であつて、ソルダーレジストなどの高い耐熱性や接着性が求められる用途には適さない。

【0008】 また、水による現像が可能なエポキシ樹脂組成物として、特開昭59-184220号公報には、エポキシ樹脂を分散剤を用いて水中に分散させた樹脂組成物が、提案されている。しかし、この種の樹脂組成物は、分散剤を含有するため、現像時の耐水性に劣り、また耐熱性や接着性が低下し、ソルダーレジストなどの高い耐熱性や接着性が求められる用途にはやはり適さない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 このように、従来技術では、酸素による重合阻害のないレジスト材料として、アルカリ水溶液や水による現像が可能であつて、かつ硬化後の耐熱性や接着性にすぐれたものは、ほとんど見い出されていない。

【0010】 本発明は、上記従来の事情に鑑み、アルカリ現像性にすぐれる、つまりアルカリ水溶液による現像が容易であり、かつ硬化後の耐熱性および接着性にすぐれ、しかもレジスト材料本来の感度が良好で鮮明な画像が得られ、そのうえ保存安定性にもすぐれた光重合性樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成するために、鋭意検討した結果、特定の単量体を用いた重合体に光プロトン発生剤を含ませてなる光硬化性樹脂組成物によれば、アルカリ現像性、感度、耐熱性、接着性および保存安定性にすぐれたレジスト材料が得られることを見い出し、本発明を完成するに至つた。

【0012】 すなわち、本発明は、a) エポキシ基を有する単量体1～95重量%、酸無水物基を有する単量体5～50重量%およびこれらの単量体と共に重合が可能な他の単量体0～94重量%を用いてなる重合体100重量部に、b) 光プロトン発生剤0.01～20重量部、c) 反応性希釈剤0～200重量部を含ませたことを特徴とする光硬化性樹脂組成物に係るものである。

【0013】

【発明の構成・作用】 本発明に使用するa成分としての重合体は、単量体として、エポキシ基を有する単量体および酸無水物基を有する単量体、あるいはこれらの単量体とともにさらにこれらと共に重合が可能な他の単量体を用いてなるものであり、このような重合体を使用することにより、レジスト材料として、アルカリ現像性、感度、耐熱性、接着性および保存安定性に好結果が得られる。

酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリジルエーテル、N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]アクリラミド、これらの単量体の炭素-炭素二重結合(アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基など)とエポキシ基との間に炭素数1~30のアルキル鎖やポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンなどのポリオキシアルキレンをスペーサとして導入したものである。

【0015】エポキシ基を有する単量体の使用量は、単量体全体の1~95重量%、より好ましくは5~60重量%である。1重量%より少ないと、レジスト材料としての感度、耐熱性、接着性に好結果が得られず、また95重量%より多くなると、アルカリ現像性に好結果が得られない。

【0016】酸無水物基を有する単量体としては、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、メサコン酸無水物、シトラコン酸無水物、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物などが挙げられる。

【0017】酸無水物基を有する単量体の使用量は、単量体全体の5~50重量%、より好ましくは10~30重量%である。5重量%より少ないと、レジスト材料としてのアルカリ現像性、耐熱性に好結果が得られず、また50重量%より多くなると、感度に好結果が得られない。

【0018】これらと共重合が可能なその他の単量体としては、下記の(1)~(12)の単量体が挙げられ、これらの単量体の中から、耐ドライエッティング性、耐溶剤性、耐水性、接着性、可撓性、タツク性などの要求される性能に応じて、適宜その1種を単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0019】(1) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸ドコシルなどの炭素数1~22のアルキル基を持つアクリル酸エステル、または上記と同様のアルキル基を持つメタクリル酸エステル

(2) アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリセロールなどのヒドロキシアルキル基を持つアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル

【0020】(3) アクリル酸ポリエチレングリコール、メタクリル酸ポリエチレングリコール、アクリル酸ポリプロピレングリコール、メタクリル酸ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール基を持つアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル

(4) フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、フマル酸メチルエチル、フマル酸メチルブチル、イタコン酸メチルエチルなどの不飽和ジカルボン酸エステル

などのスチレン誘導体

【0021】(6) 塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニルやハロゲン化ビニリデン

(7) メチルビニルケトン、ブチルビニルケトンなどの不飽和ケトン

(8) 酢酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル

(9) メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル

(10) アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアノ化ビニリデンなどのシアノ化ビニル

(11) アクリルアミドやそのアルキル置換アミド

(12) N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのN-置換マレイミド

【0022】これら共重合が可能な単量体の使用量は、単量体全体の0~94重量%、より好ましくは5~50重量%である。94重量%より多くなると、レジスト材料としてのアルカリ現像性のほか、感度、耐熱性および接着性などの面で、いずれも好結果が得られない。

【0023】a成分の重合体は、上記の各単量体を溶液重合法などの公知のラジカル重合法にて共重合させることにより、製造される。この重合体の分子量は、とくに限定されないが、重量平均分子量で通常5,000~50,000の範囲にあるのがよい。また、酸価は、通常15~500程度である。

【0024】本発明に使用するb成分としての光プロトン発生剤は、たとえば、下記のイ~ヌのものが挙げられ、これらの中から、その1種を単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0025】イ) フエニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニルジアゾニウムパークロレートなどのアリールジアゾニウム塩

ロ) ジフェニルヨウドニウムテトラフルオロボレート、フェニル-4-メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフエートなどのアリールヨウドニウム塩

【0026】ハ) トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフエート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフエート、トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-2,5-ジメチルフェニルスルホニウムテトラフルオロボレートなどのトリアリールスルホニウム塩

ニ) ジメチルフェナシルスルホニウムヘキサフルオロホスフエート、フェナシルテトラメチレンスルホニウムテトラフルオロボレート、フェナシルテトラメチレンスル

ルフェナシルスルホニウム塩

【0027】 木) 3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、3, 5-ジブチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフエートなどのジアルキル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム塩

へ) α -ヒドロキシメチルベンゾインスルホン酸エステル、N-ヒドロキシミドスルホネート、 α -スルホニロキシケトン、 β -スルホニロキシケトン、2, 6-ジニトロベンジルトシレート、 ρ -ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネートなどのスルホン酸エステル

【0028】 ト) 2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ジ(トリクロロメチル)トリアジンなどのトリアジン化合物

チ) オルソジアゾナフトキノン-4-スルホン酸エステル、オルソジアゾナフトキノン-5-スルホン酸エステルなどのジアゾナフトキノン化合物

リ) (η^6 -ベンゼン) (η^5 -シクロヘキサジエン) 鉄(2)のヘキサフルオロホスフエート塩などの鉄アレーン錯体

ヌ) トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセタト)アルミニウム、トリス(サリチルアルデヒダト)アルミニウムなどのアルミニウム錯体とトリフェニルシラノールなどのシラノール類との混合物

【0029】 b成分の光プロトン発生剤の使用量は、a成分の重合体100重量部に対し、0.01~20重量部、より好ましくは1~5重量部である。0.01重量部未満では、レジスト材料としての感度が悪くなり、また20重量部を超えると、接着性が低下したり、組成物の保存安定性が悪くなる。

【0030】 本発明におけるc成分としての反応性希釈剤は、組成物を塗布可能な粘度、通常15, 000センチポイズ以下の粘度に調整するためのもので、a成分の重合体が塗布可能な粘度を有する場合には、その使用を省いてよい。このような反応性希釈剤としては、I) エポキシ化合物、II) グリシジル化合物、III) ビニルエーテル、IV) ラジカル重合性单量体と光重合開始剤との混合物などがあり、これらの中からその1種を単独または2種以上を混合して使用できる。

【0031】 上記Iのエポキシ化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどの多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂や、フェノールノボラツク型、クレゾールノボラツク型などのノボラツク型エポキシ樹脂に代表される芳香族系エポキシ樹脂；水添したビスフェノールAまたはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって

シルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートなどのシクロヘキセンオキサイド基、トリシクロデセンオキサイド基、シクロヘキサンオキサイド基などの脂環を有する脂環式エポキシ樹脂；1, 4-ブタジオール、1, 6-ヘキサンジオールなどの脂肪族多価アルコールやそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジルエーテルや、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルに代表される脂肪族系エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0032】 上記IIのグリシジル化合物としては、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジル ρ -オキシ安息香酸、ダイマーアクリル酸グリシジルエステル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのグリシジルエステル；N, N-ジグリシジルアニリン、テトラグリシジルジアミノフェニルメタン、トリグリシジル ρ -アミノフェノールなどのグリシジルアミンなどが挙げられる。

【0033】 上記IIIのビニルエーテルとしては、2-エチルヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ナフチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、アクリル酸2-ビニルキシエチル、メタクリル酸2-ビニルキシエチル、コハク酸ビス(2-ビニルキシエチル)エステル、イソフタル酸(2-ビニルキシエチル)エステル、テレフタル酸(2-ビニルキシエチル)エステル、1, 4-ジビニルキシブタン、ジエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ハイドロキノンやビスフェノールAのビス(2-ヒドロキシエチル)エーテル、ノボラツク樹脂の2-ヒドロキシエチル化合物などが挙げられる。

【0034】 上記IVのラジカル重合性单量体としては、a成分の重合体において共重合可能な他の单量体として例示した前記(1)~(12)の单量体と同様のものが挙げられる。また、この单量体と混合して用いられる光重合開始剤としては、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オノンなどのアセトフェノン誘導体、ベンゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノンなどのベンゾフェノン誘導体、チオキサントン、イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン誘導体などが挙げられる。

【0035】 c成分の反応性希釈剤の使用量は、a成分

り好ましくは0~100重量部である。200重量部を超えると、レジスト材料としての感度が低下する。

【0036】本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記のa、b二成分またはa~c三成分を必須成分としたものであつて、室温はもちろんのこと、比較的高温、たとえば60°C程度の温度に6ヶ月以上の長期間放置していても、粘度の増加がほとんどみられないという、すぐれた保存安定性を備えている。

【0037】本発明の光硬化性樹脂組成物には、必要により有機溶剤、酸化防止剤、熱硬化型触媒、染料、顔料、チクソトロピー付与剤、可塑剤、界面活性剤などを含ませてもよい。また、フェノール樹脂、メラミン樹脂などの熱硬化性樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ナイロン、ポリエチレンテレフタート、ポリカーボネート、ポリイミドなどの熱可塑性樹脂を添加してもよい。

【0038】本発明の光硬化性樹脂組成物は、使用に際し、転写、バーコータ、ロールコータ、スピンドルコータなどにより、銅製やアルミニウム製などの半導体用基板、液晶ディスプレイ基板などの被着体に塗布される。また、予め離型紙、フィルムなどに塗布してシート状物としたのち、上記被着体に貼り付けてもよい。

【0039】この塗布ないし貼り付け後に、紫外線、電子線、X線、γ線などのエネルギー線を照射して硬化させ、その後アルカリ現像液にて現像し、さらにリンス後被着体上に残つた樹脂組成物をポストベークして、硬化を完了する。ここで、アルカリ現像液による現像は容易であつて、上記操作により感度良好にして鮮明な画像を形成でき、硬化画像の接着性および耐熱性にもすぐれている。

【0040】

【発明の効果】以上のように、本発明の光硬化性樹脂組成物は、レジスト材料としてのアルカリ現像性、感度、耐熱性、被着体との接着性および保存安定性にすぐれしており、プリント配線板用のソルダーレジストや、液晶ディスプレイのカラーフィルター用、保護膜用、平坦化膜用などのレジストに応用できる。

【0041】

【実施例】つぎに、実施例により本発明を説明する。なお、実施例および比較例で用いた重合体A~Gは、下記の参考例1~3の方法にて、製造したものである。以下、例中の部および%は、とくに断りのない限り、重量基準である。

【0042】参考例1

6枚羽根タービン翼付き攪拌機、ステンレス製邪魔板4枚を取り付けた1リットルの重合反応槽に、メチルイソブチルケトン100g、メタクリル酸グリシル60g、マレイン酸無水物20g、スチレン20g、ジイソプロピルペルオキシジカルボネート3gをとり、攪拌し

のち、50°Cに昇温し、同温度で5時間の重合反応を行つた。

【0043】このようにして得た重合体Aのメチルイソブチルケトン溶液は、重合反応後、固形分50%に調節した。この重合体Aの重量平均分子量(Mw)、エポキシ当量および酸価を、下記の方法で測定、算出したところ、重量平均分子量は20,000、エポキシ当量は263、酸価は256であつた。

【0044】<重量平均分子量(Mw)>テトラヒドロフランをキヤリアー溶媒としたサイズエクスクルージョンクロマトグラフ(SEC)法により分析を行い、標準物質にポリスチレンを用いた検量線により、計算を行つた。

【0045】<エポキシ当量>試料約0.3~1.0gを精秤し、三角フラスコ内で、ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解後、25mlの0.2N塩酸DMF溶液を加えて、20°Cで1時間反応させた。つぎに、プロモフェノールブルーを指示薬として0.2N水酸化カリウム水溶液で滴定を行い、次式により、エポキシ当量を求めた。

【0046】

$$(\text{エポキシ当量}) = 5,000S/f(A-B)$$

S: 試料重量(g)

f: 0.2N水酸化カリウム水溶液のフアクター

A: 本試験の0.2N水酸化カリウム水溶液の滴下量(ml)

B: ブランク試験の0.2N水酸化カリウム水溶液の滴下量(ml)

【0047】<酸価>試料約0.1gを精秤し、三角フラスコ内で、アセトンに溶解後、フェノールフタレンを指示薬として、0.1N水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。さらに、10mlの0.1N水酸化ナトリウム水溶液を加え、10分間攪拌後、0.1N硫酸水溶液で滴定を行い、溶剤のみへのブランク滴定も行つて、次式により、酸価を求めた。

$$[\text{酸価}] = 0.1 [f_b (B_a - B_b) - f_a (A_a - A_b)] \times 56.1/S$$

f_a: 0.1N硫酸水溶液のフアクター

f_b: 0.1N水酸化ナトリウム水溶液のフアクター

A_a: 本試験の0.1N硫酸水溶液の滴下量(ml)

A_b: ブランク試験の0.1N硫酸水溶液の滴下量(ml)

B_a: 本試験の0.1N水酸化ナトリウム水溶液の滴下量(ml)

B_b: ブランク試験の0.1N水酸化ナトリウム水溶液の滴下量(ml)

S: 試料重量(g)

【0049】参考例2

重合反応槽への单量体およびジイソプロピルペルオキシ

50°Cでの反応時間を重合反応が完結するまでとした以外は、実施例1と同様にして、重合体B、Cの50%メチルイソブチルケトン溶液を得た。重合体B、Cの重量平均分子量 (M_w)、エポキシ当量および酸価を、前記と同様に測定、算出した結果を、参考例1の重合体Aの結果と合わせて、表1に示した。

【0050】参考例3

重合反応槽への単量体およびジイソプロピルペルオキシカーボネートの仕込量を、表2に示すように変更し、50°Cでの反応時間を重合反応が完結するまでとした以外は、実施例1と同様にして、重合体D～Gの50%メチルイソブチルケトン溶液を得た。重合体D～Gの重量平均分子量 (M_w)、エポキシ当量および酸価を、前記と同様に測定、算出した結果を、表2に示した。

【0051】表1、2中、単量体および重合開始剤を示す符号は、下記のとおりである。

＜エポキシ基を有する単量体＞

GMA : メタクリル酸グリシル

GA : アクリル酸グリシル

AGE : アリルグリシルエーテル

【0052】＜酸無水物基を有する単量体＞

MAN : マレイン酸無水物

IAn : イタコン酸無水物

METAn : 4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物

【0053】＜共重合が可能な他の単量体＞

St : スチレン

HPMA : メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル

CHMI : シクロヘキシルマレイミド

＜重合開始剤＞

IPP : ジイソプロピルペルオキシカーボネート

【0054】

【表1】

表1

			重合体A	重合体B	重合体C
仕込量 (g)	エポキシ 基を有す る単量体	GMA GA AGE	60 — —	— 90 5	1 — —
	酸無水物 基を有す る単量体	MAN IAn METAn	20 — —	— 5 —	5 — 45
	共重合が 可能な他 の単量体	St HPMA CHMI	20 — —	— — —	20 19 10
	重合 開始剤	IPP	3	3	1.5
重量平均分子量 [M _w]			20,000	45,000	200,000
エポキシ当量			263	130	14,200
酸 値			256	50	240

【0055】

【表2】

表2

			重合体D	重合体E	重合体F	重合体G
仕込量 (g)	エポキシ 基を有す る单量体	GMA GA AGE	0.5 — —	— 9.6 —	2.5 — 5	0.5 — —
	酸無水物 基を有す る单量体	MAN IAN METAN	— 29.5 —	— — 4	5 3.0 3.0	4 — —
	共重合が 可能な他 の单量体	St HPMA CHM I	5.0 — 2.0	— — —	5 — —	95.5 — —
	重合 開始剤	IPP	3	3	2	2
重量平均分子量 [M _w]			15,000	53,000	103,000	31,000
エポキシ当量			27,000	143	442	29,900
酸 値			290	14	470	26

【0056】実施例1

重合体Aのメチルイソブチルケトン溶液（固体分50%）200部に、光プロトン発生剤としてカチオン型紫外線硬化触媒〔旭電化工業（株）製のアデカオプトマーSP-150；トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートを主体とする混合物〕5部と、反応性希釈剤として3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート10部とを混合し、室温で10分間攪拌して、光硬化性樹脂組成物とした。

【0057】実施例2～7

重合体A～Cのメチルイソブチルケトン溶液（固体分50%）200部に、表3に示す光プロトン発生剤またはこれと反応性希釈剤とを同表に示す配合部数で混合し、室温で10分間攪拌して、6種の光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0058】比較例1～3

重合体B、Cのメチルイソブチルケトン溶液（固体分50%）200部に、表3に示す光プロトン発生剤またはこれと反応性希釈剤とを同表に示す配合部数で混合し、室温で10分間攪拌して、3種の光硬化性樹脂組成物を調製した。比較例1は反応性希釈剤が過多、比較例2は光プロトン発生剤が過少、比較例3は光プロトン発生剤が過多、の例である。

重合体D～Gのメチルイソブチルケトン溶液（固体分50%）200部に、表3に示す光プロトン発生剤またはこれと反応性希釈剤とを同表に示す配合部数で混合し、室温で10分間攪拌して、4種の光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0060】表3中、光プロトン発生剤および反応性希釈剤を示す符号は、下記のとおりである。なお、同表には、参考のため、実施例1の光プロトン発生剤および反応性希釈剤の種類、配合部数も併記した。

【0061】<光プロトン発生剤>

SP-150：旭電化工業（株）製のアデカオプトマーSP-150（前出）
SP-170：トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを主体とする混合物〔旭電化工業（株）製のアデカオプトマーSP-170〕
261：鉄アレーン錯体（ヘキサフルオロホスフェート塩）

【チバガイギー社製のイルガキュア-261】

UVI-6950：トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートを主体とする混合物〔ユニオンカーバイド社製のサイラキュア-UVI-6950〕
UVI-6970：トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを主体とする混合物〔ユニオンカーバイド社製のサイラキュア-UVI-6970〕

ECECC : 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

KRM-2490 : ビスフェノールF型エポキシ樹脂〔旭電化工業(株)製のアデカオプトマーKRM-2490〕

KRM-2410 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂〔旭電化工業(株)製のアデカオプトマーKRM-2410〕

KRM-2650 : クレゾールノボラツク型エポキシ樹脂〔旭電化工業(株)製のアデカオプトマーKRM-2650〕

UVR-6110 : 脂環式エポキシ樹脂〔ユニオンカーバイド社製のサイラキュア-UVR-6110〕

UVR-6405 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂〔ユニオンカーバイド社製のサイラキュア-UVR-6405〕

PVE : フェニルビニルエーテル

BA : アクリル酸ブチル

BP : ベンゾフェノン

【0063】

【表3】

表3

	重合体の種類	光プロトン発生剤(部)	反応性希釈剤(部)
実施例1	重合体A	SP-150 (5)	ECECC (10)
〃2	〃A	SP-170 (0.01)	KRM-2490 (50)
〃3	〃A	261 (20)	KRM-2410 (200)
実施例4	重合体B	UVI-6950 (10)	UVR-6110 (50)
〃5	〃C	UVI-6970 (1)	-
〃6	〃C	261 (10)	PVE (30)
〃7	〃B	261 (10)	BA (20) + BP (5)
比較例1	重合体B	UVI-6950 (4)	UVR-6405 (250)
〃2	〃B	UVI-6970 (0.005)	-
〃3	〃C	SP-170 (30)	ECECC (100)
比較例4	重合体D	261 (20)	KRM-2410 (200)
〃5	〃E	SP-150 (5)	ECECC (10)
〃6	〃F	261 (10)	PVE (100)
〃7	〃G	261 (10)	PVE (100)

【0064】比較例8

重量平均分子量3,000のポリビニルフェノール〔丸善石油化学(株)製〕のメチルエチルケトン溶液(固形分50%)200部に、3,3-ジアジドフェニルスルホン20部とクレゾールノボラツク型エポキシ樹脂〔旭電化工業(株)製のアデカオプトマーKRM-2650〕100部とを混合し、室温で10分間攪拌して、光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0065】以上の実施例1~7および比較例1~8の各光硬化性樹脂組成物につき、下記の要領で、アルカリ現像性、感度、耐熱性、接着性および保存安定性を調べた。これらの結果を、後記の表4および表5に示す。

【0066】<アルカリ現像性>

①被着体上に光硬化性樹脂組成物を、(株)エイブル製のスピニコータASS-300を用いて、1μmの膜厚に塗布した。②70°Cの熱風乾燥機中にて20分間乾燥

キュア-1000にて、1kWの水銀ランプを用いて、照射距離10cmで1分間の紫外線照射をマスクを通して行い、光照射部分を硬化させた。④露光後、30分間放置して光照射部分の重合を進行させた。⑤1%炭酸ナトリウム水溶液にて光未照射部分の現像を行い、アルカリ現像性を目視により観察した。現像残査がなく良好を○、現像残査があり不良を×、と判定評価した。

【0067】<感度>基板上にグレースケール(イーストマンコダツク社製のフォトグラフィツクステップタブレットNo.2)を塗布、乾燥して形成した樹脂塗膜の上に、アルカリ現像性試験の①~⑤と同様の操作にて、塗布パターン露光-現像を行つたのち、さらに、⑥スプレー法によりリンスして溶解残査を取り除く、⑦熱風乾燥器中にて160°C×30分間ペークする、の操作をこの順に続け、残存したグレースケールの最高濃度(D_n)を求めた。このD_n値を用いて、次式から、

$$E = 10^{-Dn} \times I_0$$

I_0 : 照射面における光エネルギー (mJ/cm^2) ;
(株) トプコン製の紫外線強度計 UVR-1 により求めた

【0068】<耐熱性>バーコータを用いて塗布膜厚を $50 \mu m$ とし、かつ露光時間を 3 分間とした以外は、アルカリ現像性試験の①～⑤と同様の操作にて、塗布一パターン露光一現像を行い、さらに感度試験の⑥、⑦と同様の操作にて、リンス-ポストベークを行つて、試料を作製した。この試料について、JIS-C-6486 の E-1, 25/105 に記載の耐ハンド性の耐熱性試験を行い、試験片に膨れや剥がれがないを○、試験片に膨れや剥がれがあるを×、と判定評価した。

【0069】<接着性>リン酸亜鉛処理を施した銅板およびアルミニウム板に $50 \mu m$ の膜厚に塗布した以外は、アルカリ現像性試験の①～⑤と同様の操作にて、塗

布一パターン露光一現像を行い、さらに感度試験の⑥、⑦と同様の操作にて、リンス-ポストベークを行つて、試料を作製した。この試料について、JIS-K-5400 のごばん目試験により、縦横 11 本のカツタナイフによる線を入れて、100 個のごばん目をつくり、この 100 個のごばん目表面にテープを貼り、このテープを剥離したときに、何個のごばん目が残つたかにより、接着性を評価した。

【0070】<保存安定性>光硬化性樹脂組成物を、 $60^\circ C$ の温風乾燥機中で 6 ヶ月間加熱し、加熱前後の粘度の変化を観察した。粘度の測定は、(株) 東京計器製の E 型粘度計 (VISCONIC-E D 型) を用いて、 $25.0 \pm 0.1^\circ C$ で行つた。

【0071】

【表4】

表4

	アルカリ現像性	感度 (mJ/cm^2)	耐熱性
実施例1	○	2.2	○
〃 2	○	6.2	○
〃 3	○	0.8	○
実施例4	○	0.6	○
〃 5	○	7.8	○
〃 6	○	6.9	○
〃 7	○	1.5	○
比較例1	○	21.1	○
〃 2	○	17.9	○
〃 3	○	3.7	○
比較例4	○	14.2	×
〃 5	×	0.5	×
〃 6	○	31.6	○
〃 7	×	41.3	×
比較例8	○	12.3	×

【0072】

【表5】

表5

	接着性(個/100個)		保存安定性(粘度:cps)	
	アルミニウム板	銅板	加熱前	加熱後
実施例1	100	100	2,200	2,300
〃2	100	100	3,500	3,700
〃3	100	100	5,300	5,100
実施例4	100	100	6,300	6,600
〃5	100	100	14,300	14,500
〃6	100	100	9,800	9,700
〃7	100	100	7,400	7,500
比較例1	100	100	1,500	1,600
〃2	100	100	10,200	10,900
〃3	80	75	6,200	35,000
比較例4	72	65	3,100	3,000
〃5	100	100	9,900	10,200
〃6	100	100	13,000	13,200
〃7	51	43	3,100	3,200
比較例8	60	52	6,100	6,200

【0073】上記の表4、5から明らかなように、本発明の実施例1～7の各光硬化性樹脂組成物は、いずれも、アルカリ現像性にすぐれ、かつすぐれた感度、耐熱性および接着性を有し、しかも保存安定性も良好であることがわかる。

【0074】これに対し、反応性希釈剤が過多とされた比較例1や、光プロトン発生剤が過少とされた比較例2の各光硬化性樹脂組成物は、感度に劣り、また光プロトン発生剤が過多とされた比較例3の光硬化性樹脂組成物は、接着性や保存安定性に劣っている。さらに、a成分の重合体に代えて、ポリビニルフェノールを用いた比較例8の光硬化性樹脂組成物は、耐熱性や接着性にとくに劣っている。

【0075】また、a成分の重合体として、エポキシ基を有する単量体の使用量が過少とされた重合体Dを用い

た比較例4の光硬化性樹脂組成物は、感度、耐熱性、接着性に劣つておらず、さらに、エポキシ基を有する単量体の使用量が過多とされ、かつ酸無水物基を有する単量体の使用量が過少とされた重合体Eを用いた比較例5の光硬化性樹脂組成物は、アルカリ現像性、耐熱性に劣つておらず、

【0076】また、酸無水物基を有する単量体の使用量が過多とされた重合体Fを用いた比較例6の光硬化性樹脂組成物は、感度に劣つておらず、さらに、エポキシ基を有する単量体および酸無水物基を有する単量体の使用量がともに過少とされ、かつその他の単量体の使用量が過多とされた重合体Gを用いた比較例7の光硬化性樹脂組成物は、アルカリ現像性、感度、耐熱性、接着性に劣つておらず、

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G O 3 F 7/028

H O 1 L 21/027

H O 5 K 3/28

D 7511-4E